

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-137327

(P2000-137327A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平11-238542	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成11年8月25日 (1999.8.25)	(72) 発明者	藤島 浩晃 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-240143	(72) 発明者	上谷 保則 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(32) 優先日	平成10年8月26日 (1998.8.26)	(72) 発明者	荒木 香 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 感度や解像度などの各種レジスト性能が良好であるとともに、基板への接着性に優れる化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 樹脂成分と酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物であって、その樹脂成分が、

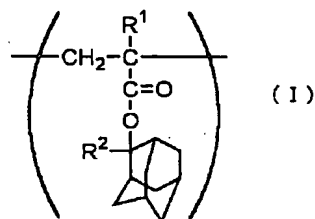
(メタ) アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位を有し、さらに(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位 (II) 及び/又は

(メタ) アクリロニトリルの重合単位 (III) を有する組成物、任意にさらに、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位 (IV) 及び/又は無水マレイン酸の重合単位 (V) を有する組成物が提供され、また別に、当該樹脂成分が、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの重合単位を有し、さらに (II) ~ (V) の一又は複数を有する組成物も提供される。

$\alpha$  Ac Bc

【特許請求の範囲】

【請求項 1】下式 (1)



(式中、 $R^1$  は水素又はメチルを表し、 $R^2$  はアルキルを表す)で示される重合単位を有し、さらに(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリロニトリルから選ばれるモノマーの重合単位を有する樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジレジスト組成物。

【請求項 2】該樹脂が、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルを30～80モル%並びに、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリロニトリルから選ばれるモノマーを20～70モル%含むモノマー混合物の共重合により得られる請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】該樹脂が、さらに $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン及び無水マレイン酸から選ばれるモノマーの重合単位を有する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】該樹脂が、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルを30～80モル%並びに、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリロニトリルから選ばれる第一のモノマー及び $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン及び無水マレイン酸から選ばれる第二のモノマーを合計で20～70モル%含むモノマー混合物の共重合により得られる請求項 3 記載の組成物。

【請求項 5】該樹脂が、式 (1) で示される重合単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位を有する請求項 3 又は 4 記載の組成物。

【請求項 6】 $R^1$  がメチルであり、 $R^2$  がエチルである請求項 1～5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルが、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルである請求項 1～6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの重合単位を有し、さらに(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン及び無水マレイン酸から選ばれるモノマーの重合単位を有する樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化

学増幅型ポジレジスト組成物。

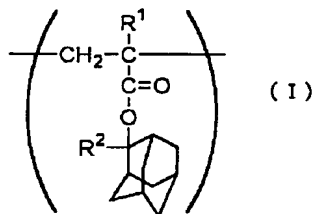
【請求項 9】該樹脂が、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを30～80モル%並びに、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン及び無水マレイン酸から選ばれるモノマーを20～70モル%含有するモノマー混合物の共重合により得られる請求項 8 記載の組成物。

【請求項 10】該樹脂が、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位を有する請求項 8 又は 9 記載の組成物。

【請求項 11】該樹脂が、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの重合単位及び $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位を有する請求項 8 又は 9 記載の組成物。

【請求項 12】該樹脂が、さらに(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位を有する請求項 11 記載の組成物。

【請求項 13】該樹脂が、さらに式 (1)



(式中、 $R^1$  は水素又はメチルを表し、 $R^2$  はアルキルを表す)で示される重合単位(ただし、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの重合単位を除く)を有する請求項 8 記載の組成物。

【請求項 14】該樹脂が、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを20モル%以上で、かつそれを含む(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルを合計30～80モル%、並びに(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン及び無水マレイン酸から選ばれるモノマーを20～70モル%含有するモノマー混合物の共重合により得られる請求項 13 記載の組成物。

【請求項 15】(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルが、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルである請求項 8、9、10、12、13 又は 14 記載の組成物。

【請求項 16】さらにアミン類をクエンチャーとして含有する請求項 1～15 のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工

に用いられる化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザが有望視されている。

【0003】ArFエキシマレーザ露光機に用いられるレンズは、従来の露光光源用のものに比べて寿命が短いので、ArFエキシマレーザ光に曝される時間はできるだけ短いことが望ましい。そのためには、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用いられる。

【0004】ArFエキシマレーザ露光用のレジストに用いる樹脂は、レジストの透過率を確保するために芳香環を持たず、またドライエッチング耐性を持たせるために芳香環の代わりに脂環式環を有するものがよいことが知られている。このような樹脂としてこれまでに、D.C. Hofer, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, 387-398 (1996) に記載されるような各種の樹脂が知られている。しかしながら、従来公知の樹脂では、特にその極性が足りない場合に、現像時の接着性不足から、現像剥がれを起こしやすいという問題がある。

【0005】S. Takechi et al, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, 475-487 (1996) や特開平 9-73173号公報には、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの重合体又は共重合体を化学増幅型レジストの樹脂として用いた場合には、2-メチル-2-アダマンチルが酸の作用により解裂してポジ型に作用するとともに、高いドライエッチング耐性、高解像性及び基板への良好な接着性が得られることが報告されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、樹脂成分と酸発生剤を含有し、ArFやKrFなどのエキシマレーザリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に基板への接着性に優れるものを提供することにある。

【0007】本発明者らは先に、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を構成する樹脂として、重合単位の一部にブ

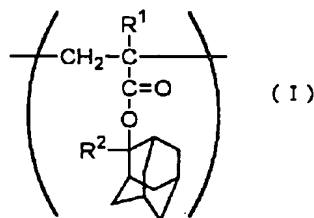
チロラクトン残基を有するものを用いることにより、あるいは(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位及び無水マレイン酸の重合単位を有するものを用いることにより、基板への接着性が改良されることを見出し、それぞれ特願平 10-12406 号及び特願平 10-191559号として特許出願している。これらの知見をもとにさらに研究を重ねた結果、アダマンタン系の特定構造の重合単位とともにある種の極性の高い重合単位を有する樹脂が、基板への接着性の改良に有効であることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位を有し、さらに(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリロニトリルから選ばれるモノマーの重合単位を有する樹脂、並びに酸発生剤を含有してなる化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

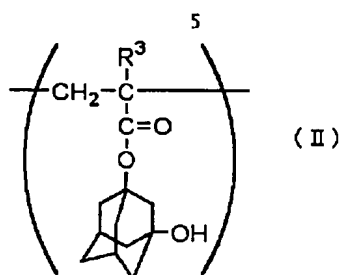
【0009】ここでいう(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位とは、アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル又はメタクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルにおける(メタ)アクリル酸部分の二重結合が開いて形成される単位を意味し、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位とは、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル又はメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルにおける(メタ)アクリル酸部分の二重結合が開いて形成される単位を意味し、また、(メタ)アクリロニトリルの重合単位とは、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルの二重結合が開いて形成される単位を意味し、それぞれ次式(I)~(III)で示されるものである。

【0010】



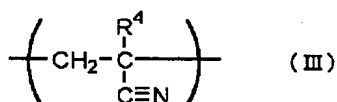
【0011】式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチルを表し、R<sup>2</sup>はアルキルを表す。

【0012】



【0013】式中、R<sup>3</sup> は水素又はメチルを表す。

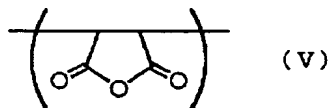
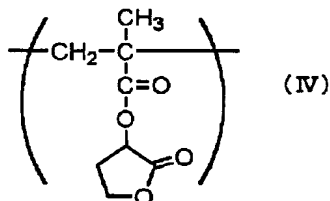
【0014】



【0015】式中、R<sup>4</sup> は水素又はメチルを表す。

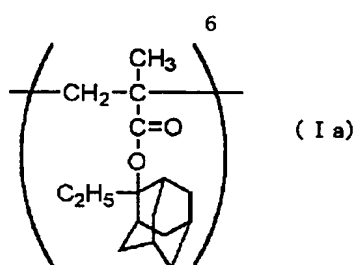
【0016】したがってこの樹脂は、上記式(I)の単位とともに、上記式(II)の単位及び上記式(III)の単位のうち一方又は双方を必須に有するものである。この樹脂はまた、他の単位、例えば、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位や無水マレイン酸の重合単位を有してもよい。ここでいう $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位とは、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンにおけるメタクリル酸部分の二重結合が開いて形成される単位を意味し、無水マレイン酸の重合単位とは、無水マレイン酸の二重結合が開いて形成される単位を意味し、それぞれ次式(IV)及び(V)で示されるものである。

【0017】



【0018】式(I)で示される(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位のなかでも、R<sup>1</sup> がメチルであり、そしてR<sup>2</sup> がエチルであるもの、すなわち下式(Ia)で示されるメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの重合単位は重要である。

【0019】



【0020】この重合単位は、前記式(II)で示される(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、前記式(III)で示される(メタ)アクリロニトリルの重合単位、前記式(IV)で示される $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位、及び前記式(V)で示される無水マレイン酸の重合単位の少なくとも一つと組み合わせて用いられる。そこで本発明はまた、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの重合単位を有し、さらに(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン及び無水マレイン酸から選ばれるモノマーの重合単位を有する樹脂、並びに酸発生剤を含有してなる化学増幅型ポジレジスト組成物をも提供する。この樹脂はしたがって、上記式(Ia)の単位とともに、前記式(II)の単位、前記式(III)の単位、前記式(IV)の単位及び前記式(V)の単位のうち一又は複数を必須に有するものである。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明において第一の見地から特定する樹脂は、前記式(I)で示される(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位を有し、さらに、前記式(II)で示される(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び前記式(III)で示される(メタ)アクリロニトリルの重合単位のうち、一方又は双方を有するものである。また任意に、前記式(IV)で示される $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位及び/又は前記式(V)で示される無水マレイン酸の重合単位を有することもできる。したがってこの樹脂は、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルを一つのモノマーとし、さらに、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び/又は(メタ)アクリロニトリルを別のモノマーとして、必要により $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン及び/又は無水マレイン酸をさらに別のモノマーとして、共重合を行うことにより製造できる。

【0022】これらのモノマーのうち、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルは通常、2-アルキル-2-アダマンタノール又はその金属塩とアクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドとの反応により製造できる。また(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-

ーアダマンチルは、1, 3-ジプロモアダマンタンを加水分解して1, 3-ジヒドロキシアダマンタンとし、これをアクリル酸、メタクリル酸又はそれらのハライドと反応させることにより製造できる。

【0023】式(I)で示される(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位は、脂環式環であるアダマンタン環の存在により、レジストの透過率を確保し、またドライエッチング耐性の向上に寄与する。さらにこの単位中の2-アルキル-2-アダマンチルは、酸の作用により解裂するので、この単位は、レジスト膜の露光後のアルカリ溶解性を高めるのに寄与する。式(I)中の $R^1$ はアルキルであり、このアルキルは例えば、炭素数1~8程度であることができ、通常は直鎖であるのが有利であるが、炭素数3以上の場合は分岐していてもよい。具体的な $R^1$ としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチルなどが挙げられる。なかでも、 $R^1$ がメチル又はエチル、とりわけエチルであるものは、レジストと基板との接着性や解像度の向上にとって好都合である。式(I)中、 $R^1$ がメチルで $R^2$ がエチルである場合、それを含むレジストは、基板に対する特に高い接着性を示す。

【0024】そこで本発明において第二の見地から特定する樹脂は、前記式(Ia)で示されるメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの重合単位を有し、さらに前記式(II)で示される(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、前記式(III)で示される(メタ)アクリロニトリルの重合単位、前記式(IV)で示される $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位及び前記式(V)で示される無水マレイン酸の重合単位のうち、一又は二以上を有するものである。したがってこの樹脂は、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを一つのモノマーとし、さらに(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン及び無水マレイン酸の一又は二以上を別のモノマーとして、共重合を行うことにより製造できる。

【0025】これらのモノマーのうち、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルは、2-エチル-2-アダマンタノール又はその金属塩とメタクリル酸ハライドとの反応により製造できる。例えば、2-アダマンタノールにエチルリチウムを作用させると、リチウム 2-エチル-2-アダマンタノレートが生成するので、これをメタクリル酸ハライドと縮合させることにより、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルが得られる。

【0026】式(II)で示される(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、式(III)で示される(メタ)アクリロニトリルの重合単位、式(IV)で示される $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位、及び式(V)で示される無水マ

レイン酸の重合単位は、いずれも極性が高く、それらのいずれかを樹脂中に存在させることにより、それを含むレジストの基板への接着性向上に寄与する。なかでも、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位は接着性向上効果に優れ、式(Ia)で示されるメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの重合単位との組合せにおいて、その効果が顕著であり、また式(I)で示される(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位の場合であっても、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位又は(メタ)アクリロニトリルの重合単位との組合せにおいて、その効果が顕著である。さらに、上記各単位のうち、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、(メタ)アクリロニトリルの重合単位及び無水マレイン酸の重合単位は、レジストのドライエッチング耐性の向上にも寄与し、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位は、レジストの解像性の向上にも寄与する。

【0027】化学増幅型ポジ型レジスト用の樹脂は一般に、それ自体ではアルカリに不溶ないし難溶であるが、酸の作用により一部の基が解裂し、解裂後はアルカリ可溶性となるものであり、本発明において特定する樹脂では、前記式(I)中の2-アルキル-2-アダマンチル又は前記式(Ia)中の2-エチル-2-アダマンチルが酸の作用により解裂する。したがって、式(I)又は式(Ia)の重合単位を有することにより、この樹脂を含むレジスト組成物はポジ型に作用するが、必要に応じて、酸の作用により解裂する基を有する他の重合単位を含んでもよい。

【0028】酸の作用により解裂する他の基として、具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、tert-ブチルエステルに代表されるアルキルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル、イソボルニルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのようなアクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合し

たものでもよい。

【0029】本発明で用いる樹脂は、バターニング露光用の放射線の種類や酸の作用により解裂する基の種類などによっても変動するが、一般には、酸の作用により解裂する基を有する重合単位を30～80モル%の範囲で含有するのが好ましい。そして、酸の作用により解裂する基として特に、式(1)で示される(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位、好ましくはメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの重合単位は、樹脂全体のうち20モル%以上とするのが有利である。もちろん、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの重合単位を有する樹脂は、この単位とともに、式(1)で示され、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル以外のモノマーの重合単位を有することもできるが、この場合は、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの重合単位を樹脂全体の20モル%以上とし、この単位を含めて式(1)で示される重合単位の合計が樹脂全体のうち30～80モル%となるようにするのが好ましい。

【0030】式(II)で示される(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、式(III)で示される(メタ)アクリロニトリルの重合単位、式(IV)で示される $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位、及び式(V)で示される無水マレイン酸の重合単位は、樹脂中に合計20～70モル%の範囲で存在するのが好ましい。本発明において第一の見地から特定する(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位を有し、さらに(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び/又は(メタ)アクリロニトリルの重合単位を有する樹脂の場合は、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び/又は(メタ)アクリロニトリルの重合単位が合計で20モル%以上となるようにするのが好ましく、任意に $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位及び/又は無水マレイン酸の重合単位を導入する場合は、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び/又は(メタ)アクリロニトリルの重合単位と、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位及び/又は無水マレイン酸の重合単位との合計が70モル%以下となるようにするのが好ましい。第一の見地及び第二の見地から特定する樹脂はいずれも、本発明の効果を損わない範囲で、他の重合単位、例えば、遊離のカルボン酸基を有する重合単位などを含有することもできる。

【0031】もう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸の作用で解裂する基を解裂させることになる。この

ような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが包含される。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

【0032】ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0033】トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0034】2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキソラン-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリク

11

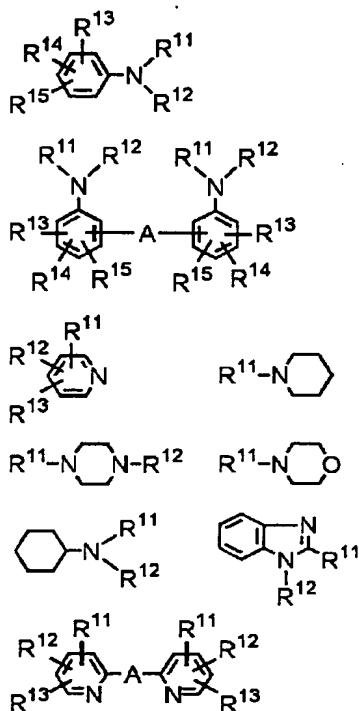
ロクロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ベンチルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 【0035】1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トールエンスルホネート(通称ベンゾイントシレート)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トールエンスルホネート(通称 $\alpha$ -メチロールベンゾイントシレート)、1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-トールエンスルホネート、2-ニトロベンジル p-トールエンスルホネート、4-ニトロベンジル p-トールエンスルホネート、

【0036】ジフェニル ジスルホン、ジ-p-トリルジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、  
 【0037】N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

【0038】また、一般に化学増幅型のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、このような塩基性化合物を配合するのが好ましい。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0039】

12



10

20

30

40

50

【0040】式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、 $R^{11}$ ~ $R^{15}$ で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数1~6程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数5~10程度であることができ、そしてアリールは、炭素数6~10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1~6程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。

【0041】本発明のレジスト組成物は、その全固形分重量を基準に、樹脂を80~99.9重量%、そして酸発生剤を0.1~20重量%の範囲で含有するのが好ましい。また、クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の全固形分重量を基準に、0.0001~0.1重量%の範囲で含有するのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0042】本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液となり、シリコンウェハーなどの基体上に塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステ

ル類、ジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0043】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

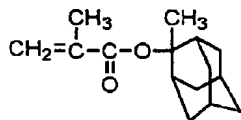
【0044】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中にある部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミューションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0045】モノマー合成例1(メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの合成)

2-メチル-2-アダマンタノール83.1gとトリエチルアミン101gを仕込み、200gのメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、メタクリル酸クロリド78.4g(2-メチル-2-アダマンタノールに対して1.5モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌した。濾過後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて2回水洗を行った。有機層を濃縮した後、減圧蒸留して、次式で示されるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルを収率75%で得た。

【0046】

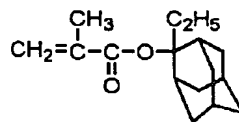


【0047】モノマー合成例2(メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの合成)

2-アダマンタノン31.1gにジエチルエーテル50gを加えて溶液とし、この溶液の温度が10℃を超えないように維持しながら、そこにエチルリチウムを1.14モル/L濃度で含むジエチルエーテル溶液200mlを滴下

した。そのまま0℃で2時間攪拌した後、10℃を超えないように維持しながら、メタクリル酸クロリド26.2g(2-アダマンタノンに対して1.2モル倍)を滴下した。滴下終了後、室温で約12時間攪拌した。その後、析出した無機塩を濾別し、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行った。有機層を濃縮した後、減圧蒸留して、次式で示されるメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを収率60%で得た。

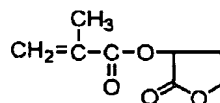
【0048】



【0049】モノマー合成例3(α-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの合成)

α-ブromo-γ-ブチロラクトン100gとメタクリル酸104.4g(α-ブromo-γ-ブチロラクトンに対して2.0モル倍)を仕込み、α-ブromo-γ-ブチロラクトンの3重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこにトリエチルアミン183.6g(α-ブromo-γ-ブチロラクトンに対して3.0モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌した。濾過後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行った。有機層を濃縮して、次式で示されるα-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンを収率85%で得た。

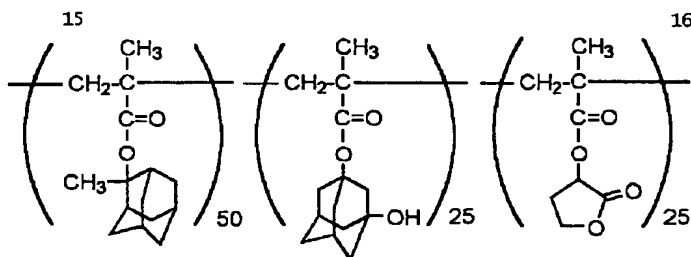
【0050】



【0051】樹脂合成例1(樹脂Aの合成)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及びα-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンを5:2.5:2.5のモル比(20.0g:10.1g:7.8g)で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、85℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が50:25:25で、重量平均分子量が約4,500の共重合体を得た。これを樹脂Aとする。

【0052】



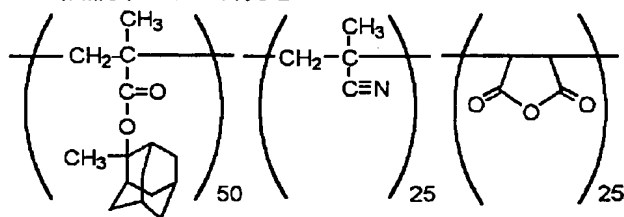
## 【0053】樹脂合成例2（樹脂Bの合成）

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリロニトリル及び無水マレイン酸を5:2.5:2.5のモル比（20.0g:3.1g:4.5g）で仕込み、全モノマーの2重量倍のテトラヒドロフランを加えて溶液とした。

そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、60℃で約12\*

＊時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈澱させる操作を3回行い、精製した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が50:25:25で、重量平均分子量が約8,000の共重合体を得た。これを樹脂Bとする。

【0054】



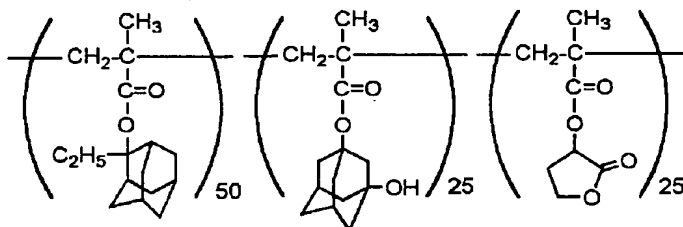
【0055】同様に、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリロニトリル及びα-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンを共重合させることによって、それぞれの重合単位を有する三元共重合体を得られる。

## 【0056】樹脂合成例3（樹脂Cの合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及びα-メタクリ

※リロイロキシ-γ-ブチロラクトンを5:2.5:2.5のモル比（20.0g:9.5g:7.3g）で仕込んだほかは、樹脂合成例1と同様に操作した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が50:25:25で、重量平均分子量が約9,200の共重合体を得た。これを樹脂Cとする。

【0057】

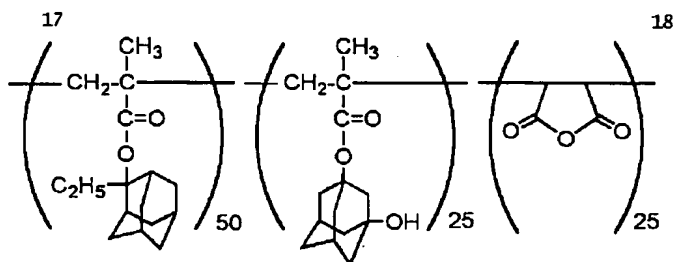


## 【0058】樹脂合成例4（樹脂Dの合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び無水マレイン酸を5:2.5:2.5のモル比（20.0g:9.5g:4.2g）で仕込んだほかは、樹脂合成例2と同様に操作

した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が50:25:25で、重量平均分子量が約17,000の共重合体を得た。これを樹脂Dとする。

【0059】

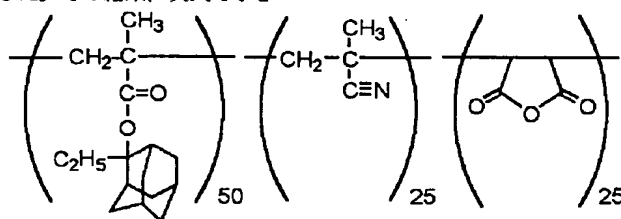


## 【0060】樹脂合成例5（樹脂Eの合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリ  
ロニトリル及び無水マレイン酸を5:2.5:2.5のモル  
比（20.0g:2.9g:4.2g）で仕込んだほかは、樹  
脂合成例2と同様に操作した。その結果、次式で示さ

＊れ、各単位の組成モル比が50:25:25で、重量平  
均分子量が約3,400の共重合体を得た。これを樹脂Eと  
する。

【0061】

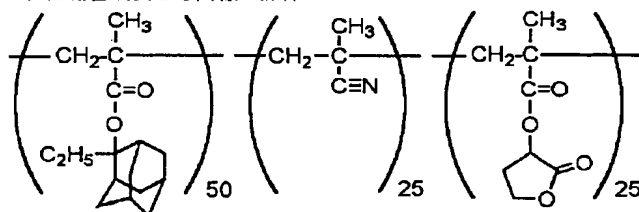


## 【0062】樹脂合成例6（樹脂Fの合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリ  
ロニトリル及び $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラ  
クトンを5:2.5:2.5のモル比（20.0g:2.9g:  
7.3g）で仕込んだほかは、樹脂合成例1と同様に操作※

※した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比  
が50:25:25で、重量平均分子量が約6,000の共  
重合体を得た。これを樹脂Fとする。

【0063】

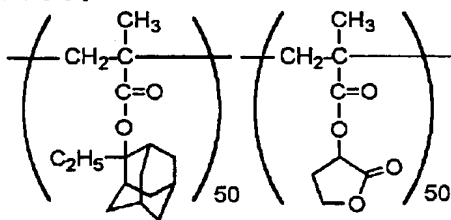


## 【0064】樹脂合成例7（樹脂Gの合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル及び $\alpha$ -メ  
タクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを5:5のモル  
比（40.0g:29.3g）で仕込んだほかは、樹脂合成  
例1と同様に操作した。その結果、次式で示され、各単  
位の組成モル比が50:50で、重量平均分子量が約

40

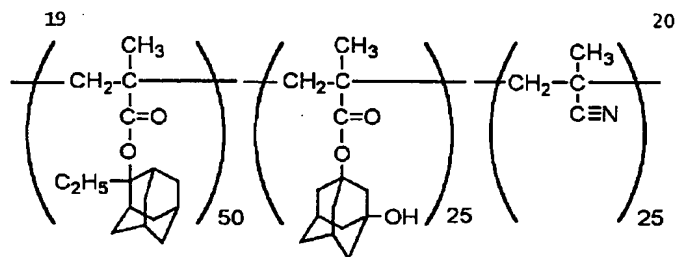
【0065】



## 【0066】樹脂合成例8（樹脂Hの合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリ  
ル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及びメタクリ  
ロニトリルを5:2.5:2.5のモル比（20.0g:9.5  
g:2.9g）で仕込み、全モノマーの2重量倍のテトラ  
ヒドロフランを加えて溶液とした。そこに、開始剤とし  
てアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して  
2モル%添加し、65℃で約12時間加熱した。その  
後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈澱させる操作を  
3回行い、精製した。その結果、次式で示され、各単  
位の組成モル比が50:25:25で、重量平均分子量  
が約14,000の共重合体を得た。これを樹脂Hとする。

【0067】

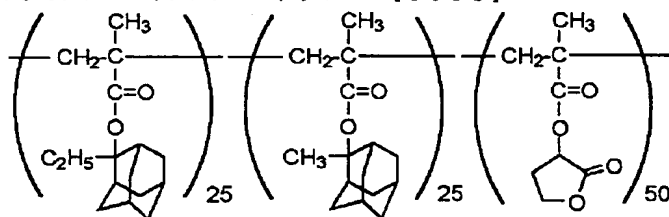


## 【0068】樹脂合成例9（樹脂Iの合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル及び $\alpha$ -メタクロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを2.5:2.5:5のモル比（10.6g:10.0g:15.6g）で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル

※ルを全モノマー量に対して2モル%添加し、85℃で約6時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈澱させる操作を3回行い、精製した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が25:25:50で、重量平均分子量が約9,000の共重合体を得た。これを樹脂Iとする。

【0069】

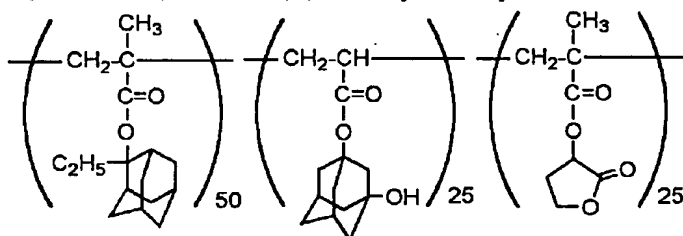


## 【0070】樹脂合成例10（樹脂Jの合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び $\alpha$ -メタクロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを5:2.5:2.5のモル比（20.0g:8.9g:6.8g）で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル

※ルを全モノマー量に対して2モル%添加し、85℃に昇温して約5時間攪拌した。反応マスを冷却した後、大量のヘプタンに注いで沈澱させる操作を3回行い、精製した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が50:25:25で、重量平均分子量が約7,500の共重合体を得た。これを樹脂Jとする。

【0071】

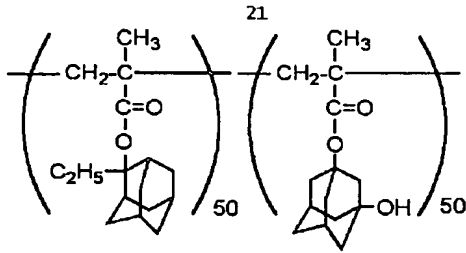


## 【0072】樹脂合成例11（樹脂Kの合成）

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルを5:5のモル比（20.0g:19.1g）で混合し、これらモノマーの合計と同重量の1,4-ジオキサンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して3モル%及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルを全モノマー量に対して5モル%添加し、この溶液を滴下ロータに仕込んだ。別途、1,4-ジオキサン50gを入れて70℃に保ったフラスコに、上記のモノマー溶液を2時間かけて滴下し、その後さらに約6時間攪拌を続け

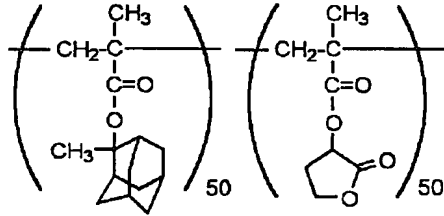
た。反応マスを冷却した後、大量のヘプタンに注いで沈澱させる操作を3回行い、精製した。その結果、次式で示され、各単位の組成モル比が50:50で、重量平均分子量が約3,500の共重合体を得た。これを樹脂Kとする。

【0073】



【0074】樹脂合成例12（樹脂Xの合成：比較用）  
メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル及びα-メ  
タクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンを5：5のモル  
比（15.0g：11.7g）で仕込んだほかは、樹脂合成  
例1と同様に操作した。その結果、次式で示され、各単  
位の組成モル比が50：50で、重量平均分子量が約1  
0,000の共重合体を得た。これを樹脂Xとする。

【0075】



【0076】実施例1及び2

樹脂D又は樹脂E（いずれも無水マレイン酸単位を含ん  
でいる）を10部、酸発生剤としてp-トリルジフェニ  
ルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート（み  
どり化学（株）製の“MDS-205”）を0.2部、及びケン  
チャーとして2,6-ジイソプロピルアニリンを0.0  
15部用い、これらを2-ヘプタノン45部に溶か  
し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾  
過してレジスト液を調製した。ヘキサメチルジシラザン  
を用いて23℃で20秒間処理したシリコンウェハー  
（水の接触角50°）又は、有機反射防止膜を塗布した  
シリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後  
の膜厚が0.5μmとなるよう塗布した。有機反射防止膜  
は、Brewer社製の“DUV-42”を、215℃、60秒のベ  
ーク条件で570Åの厚さとなるように塗布して形成さ  
せた。レジスト液塗布後のプリベークは、120℃、6  
0秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にて行っ  
た。

【0077】こうしてレジスト膜を形成したウェハー  
に、KrFエキシマステッパー〔（株）ニコン製の“NSR  
2205 EX12B”、NA=0.55、σ=0.8）を用い、露光量を段階\*

22

\*的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光し  
た。ラインアンドスペースパターンの露光は、ダークフ  
ィールドパターンのレチクル（マスク）とブライティ  
ィールドパターンのレチクル（マスク）の2種類を用いて  
行った。ここでいうダークフィールドパターンのレチク  
ルとは、レジストパターンのスペース部だけがガラス面  
で、他の部分がすべてクロム面となっており、したがっ  
て露光現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲  
がすべてレジスト層として残るパターンを与えるもので  
あり、またブライティフィールドパターンのレチクルと  
は、外枠がクロム面で、その枠の内側にガラス面をベ  
ースとしてレジストパターンのライン部がクロム層でパ  
ターン形成されており、したがって露光現像後は、ライン  
アンドスペースパターンの周囲のレジスト層が除去さ  
れ、さらにその外側に外枠相当のレジスト層が残るパ  
ターンを与えるものである。露光後は、ホットプレート上  
にて、表1に示す温度で60秒間ポストエクスポージャー  
ベーク（PEB）を行い、さらに、2.38重量%テトラ  
メチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパ  
ドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微  
鏡で観察し、有機反射防止膜基板上に設けたレジスト膜  
から得られたパターンについて、以下の方法で、実効感  
度及び解像度を調べた。

【0078】実効感度：ダークフィールドパターンの  
レチクルを用いた場合及びブライティフィールドパター  
ンのレチクルを用いた場合について、0.3μmのライン  
アンドスペースパターンが1：1となる露光量で表示し  
た。

【0079】解像度：ダークフィールドパターンのレ  
チクルを用いた場合及びブライティフィールドパターンの  
レチクルを用いた場合について、実効感度の露光量で分  
離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示  
した。

【0080】また、有機反射防止膜を設けない基板上の  
パターンについて接着性の評価を行った。すなわち、有  
機反射防止膜のない基板上に形成したレジスト膜に対  
し、上記の有機反射防止膜上で得られた実効感度で露光  
し、現像した後のパターンを観察し、ブライティフィ  
ールドパターンの外枠部のレジストがレチクルのパターンど  
おりに残って接着しているものを○、その外枠部のレジ  
ストが一部でも剥がれて欠けているものを×と表示し  
た。以上の結果を、用いた樹脂の種類とともに表1に示  
す。

【0081】

【表1】

例 No.	樹脂	PEB	実効感度		解像度		接着性
			(mJ/cm <sup>2</sup> )		(μm)		
			ダーク	ブライト	ダーク	ブライト	

23									
実施例1	D	120°C	22	22	0.22	0.21	○		
" 2	E	100°C	46	44	0.19	0.18	○		

## 【0082】実施例3～8及び比較例1～2

表2に示す樹脂（これらは無水マレイン酸単位を含まないものである）を10部用い、溶剤をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート47.5部及びγ-ブチロラクトン2.5部の混合溶剤に変更した以外は実施例1及び2と同様にしてレジスト液を調製した。これらのレジスト液を用い、基本的に実施例1及び2の手順を繰り返すが、有機反射防止膜の形成は、実施例3、5及び6並びに比較例1については実施例1及び2と同様、Br\*

\* ever社製の“DUV-42”を、215°C、60秒のベーク条件で570Åの厚さとなるように塗布して行い、残りの実施例4、7及び8並びに比較例2については、Brewer社製の“DUV-30-16”を、215°C、60秒のベーク条件で1600Åの厚さとなるように塗布して行い、またPEBは表2に示す温度で行った。得られた結果を、用いた樹脂の種類とともに表2に示す。

## 【0083】

【表2】

例 No.	樹脂	反射防止膜	PEB	実効感度		解像度		接着性
				(mJ/cm <sup>2</sup> )		(μm)		
				ダーク	ブライト	ダーク	ブライト	
実施例3	A	DUV-42	120°C	38	36	0.24	0.21	○
" 4	C	DUV-30-16	120°C	20	20	0.22	0.21	○
" 5	F	DUV-42	100°C	42	44	0.22	0.18	○
" 6	G	DUV-42	80°C	24	24	0.20	0.20	○
" 7	H	DUV-30-16	120°C	32	30	0.21	0.19	○
" 8	I	DUV-30-16	110°C	22	22	0.22	0.21	○
比較例1	X	DUV-42	120°C	26	28	0.24	0.21	×
" 2	X	DUV-30-16	120°C	24	24	0.24	0.21	×

【0084】表1及び表2に示すとおり、本発明で規定する樹脂を用いたレジストは、現像剥がれを起こすことなく、基板に対する接着性に優れている。また解像度も良好であり、特にメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの単位を有する樹脂を用いた実施例1、2及び4～8のレジストは、比較例に比べて解像度が改良されている。本発明のレジストは、感度が大きく損なわれることもなく、ドライエッチング耐性も良好である。

## 【0085】実施例9～11及び比較例3

表3に示す樹脂を10部、酸発生剤としてp-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネートを0.2部、及びクエンチャーとして2,6-ジイソプロピルアニリンを0.0075部用い、これらを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート57部及びγ-ブチロラクトン3部からなる混合溶剤に溶かし、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

【0086】Brewer 社製の有機反射防止膜用組成物である“DUV-30-16”を塗布し、215°C、60秒の条件でベークして、厚さ1,600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.39μmとなるようにスピンコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上

にて表3に示す温度で60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、ArFエキシマステッパ（株）ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、σ=0.6を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて表3に示す温度で60秒間ポストエクスポージャーベーク（PEB）を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のバドル現像を行った。現像後のブライトフィールドパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方法で実効感度及び解像度を調べて、その結果を表3に示した。

【0087】実効感度：0.18μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。

【0088】解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

## 【0089】

【表3】

例 No.	樹脂	プリハート	PEB	実効感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)
実施例9	A	150℃	140℃	24	0.15
10	C	130℃	130℃	21	0.15
11	J	130℃	115℃	25	0.15
比較例3	X	130℃	130℃	32	0.16

【0090】表3からわかるように、本発明で規定する樹脂を用いたレジストをArFエキシマレーザー露光に適用した場合、比較例に比べて、感度及び解像度が改良

される。また、先の実施例1～8で用いた組成物も、ArFエキシマレーザー露光機による露光で、同様に優れた性能のレジストパターンを与える。

【0091】

【発明の効果】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、基板への接着性に優れ、またドライエッチング耐性や感度、解像度などのレジスト諸性能も良好である。したがって、この組成物は、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザーなどを用いた露光に適しており、それによって高い性能のレジストパターンを与える。